

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192918

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

A41D 19/00

A41D 19/04

C08L 9/08

(21)Application number : 11-374401

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : ICHIKAWA NAOYA
MIYAMOTO YOSHIKI

(54) RUBBER GLOVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a styrene-butadiene rubber-made glove which has excellent processability, tensile strength, wearing touch, and so on.

SOLUTION: This rubber glove is formed by a dipping method using a styrene-butadiene rubber latex which comprises a styrene-butadiene rubber latex containing a carboxyl-modified styrene-butadiene rubber and having a carboxyl group content of 3 to 20 mol.% based on the solid content of the rubber and zinc oxide in an amount of 1 to 10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the rubber content in the latex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192918

(P2001-192918A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
A 4 1 D 19/00		A 4 1 D 19/00	P 3 B 0 3 3
	19/04	19/04	B 4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/08		C 0 8 L 9/08	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-374401	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(22) 出願日	平成11年12月28日 (1999.12.28)	(72) 発明者	市川 直哉 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	宮本 芳明 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		(74) 代理人	100075155 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)
		Fターム(参考)	3B033 AB09 AB10 AC03 BA01 4J002 AA031 AC081 DE106 FD206 GC00 HA03

(54) 【発明の名称】 ゴム手袋

(57) 【要約】

【課題】 加工性、引張強さ、装着感等に優れたスチレン-ブタジエンゴム製の手袋を提供する。

【解決手段】 本発明に係るゴム手袋は、カルボキシル変性スチレン-ブタジエンゴムを含み、カルボキシル基の含有割合がゴム固形分の3～20モル%となるように調整されたスチレン-ブタジエンゴムラテックスと、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して1～10重量部の亜鉛酸化物とを含有するスチレン-ブタジエンゴムラテックスを用いて、浸漬法により形成されたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル変性スチレンーブタジエンゴムを含み、カルボキシル基の含有割合がゴム固形分の3～20モル%となるように調整されたスチレンーブタジエンゴムラテックスと、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して1～10重量部の亜鉛酸化物とを含有するスチレンーブタジエンゴムラテックスを用いて、浸漬法により形成されたことを特徴とするゴム手袋。

【請求項2】カルボキシル基の含有割合が前記ゴム固形分の5～15モル%である請求項1記載のゴム手袋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボキシル基で変性されたスチレンーブタジエンゴム（SBR）からなるゴム手袋に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ゴム手袋の原料には、天然ゴムラテックスが多く用いられている。これは、当該ラテックスを用いて得られる天然ゴム製の手袋が、そのモジュラスが極めて低く、かつ従来の合成ゴムからなる手袋では得ることのできない、良好な装着感等を有するからである。しかし、近年、天然ゴムラテックス中に含まれる蛋白質に起因して、即時性アレルギー等を引き起こすおそれがあることが報告されており、皮膚に直接接触させて用いられるゴム手袋、とりわけ手術用手袋等のゴム製品の場合にはかかる問題が深刻となっている。

【0003】そこで、天然ゴムに代えて、塩化ビニル樹脂を原料とした手袋を用いることも行われている。塩化ビニル樹脂製の手袋は、モジュラスがそれほど高くなく適度であるとともに、肌触り等の使用感は天然ゴム手袋より劣るものの、手へのフィット性や着脱時の操作性等の装着性が非常に良好である。しかしながら、塩化ビニル樹脂は廃棄処理時等にダイオキシンを発生するおそれがあるため、特に近年、その使用が制限されつつある。

【0004】天然ゴムに代わる手袋用の素材には、さらに、特表平9-505612号公報で、アクリロニトリルとブタジエンもしくはイソプレンとのコポリマーと、スチレンーブタジエンコポリマーとの硬化混合物からなるラテックスフィルムを用いることが検討されている。しかしながら、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）はNRの約3倍、イソブレンゴム（IR）はNRの約5倍ものコストがかかるため、実用的でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、安価に入手できる汎用の合成ゴムとしては、スチレンーブタジエンゴム（SBR）が挙げられるが、SBRは、天然ゴム等と比べて加工性が低く、引張強さや引裂き強さ等の物性も低いという問題がある。このSBRを用いたゴム手袋については、特開昭55-163202号公報に、SBRラ

テックスを用いて皮膜を形成した作業用手袋の製造方法が開示されている。しかしながら、かかる公報に開示の方法は布手袋表面にゴム被膜を形成したものであって、SBRの単一のゴム膜からなる手袋とは構成が異なる。また、当該公報に開示の作業用手袋は、布手袋表面にゴム被膜を形成したものであるゆえ、その製造工程が複雑で、製造コストが高くなったり、手へのフィット性等の装着性が損なわれるといった問題がある。

【0006】特開平9-157449号公報には、SBRゴムと抗菌剤とを含有する抗菌性ゴム成形物が開示されており（実施例2参照）、当該成形物の一例としてゴム手袋が開示されている。しかしながら、かかる公報に開示のゴム成形物はゴムラテックスから浸漬法によって成形したものではなく、原料ゴムに抗菌剤、亜鉛華等の配合物を加え、素練り、圧延、成形等の工程を経て得られるものである。従って、浸漬法の特徴である、ディッピングによる簡易な工程で均一な厚みのゴム膜を形成できるという利点が得られない。

【0007】また、特公昭60-6655号公報には、スチレンーブタジエンゴムラテックスを用いた医科用手袋が開示されている。しかしながら、かかる手袋は、別途滑剤を使用することなく着用できる手袋を提供することを目的としたものであって、澱粉粒子等の粒状物を分散した、カルボキシル化されたスチレンーブタジエンゴムラテックスの層をエラストマー材料からなる内層の表面に形成したものである。従って、製造工程が複雑になり、かつ材料コストも高いことから、製造コストも高くなるという問題がある。

【0008】特表平7-506642号公報には、スチレンーブタジエンーすチレン（SBS）ブロックまたはグラフトコポリマーを用いた手袋が開示されている。しかしながら、通常、SBSタイプのコポリマーは柔軟性に乏しいものであることから、肌触り、フィット感等の装着感が良好で、かつ脱着時の取扱性が良好な手袋を得ることができない。さらに、当該公報にはSBSタイプのコポリマー単独での手袋は開示されておらず、SBSタイプのコポリマーについては、わずかにスチレンーイソブレンーすチレン（SIS）コポリマーとの積層体からなる手袋（実施例3参照）に用いた例が開示されているだけである。なお、かかる実施例3で得られる手袋は積層構造であることから、製造工程が複雑で、製造コストが高いという問題もある。

【0009】そこで、本発明の目的は、加工性、引張強さ等に優れるとともに、装着感にも優れたスチレンーブタジエンゴム製の手袋を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段および発明の効果】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、分子鎖中に所定の割合でカルボキシル基が導入された変性スチレンーブタジエンゴムラテックスを用いたと

きは、加工性が良好で、優れた引張強さを有するゴム皮膜を形成することができ、さらには装着時の肌触り、フィット感等の感触が極めて良好なゴム手袋を得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明のゴム手袋は、カルボキシル変性スチレン-ブタジエンゴムを含み、カルボキシル基の含有割合がゴム固形分の3～20モル%となるように調整されたスチレン-ブタジエンゴムラテックスと、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して1～10重量部の亜鉛酸化物とを含有するスチレン-ブタジエンゴムラテックスを用いて、浸漬法により形成されたものであることを特徴とする。

【0012】上記本発明によれば、分子鎖中にカルボキシル基が導入されたスチレン-ブタジエンゴムを用いていることから、加工性が良好なものとなる。また、当該カルボキシル変性SBRを含むSBRラテックス中に所定量の亜鉛酸化物が配合されていることから、引張強さに優れ、装着感が良好なゴム手袋を得ることができる。上記本発明のゴム手袋は、引張強さ等の機械的強度や装着感をより一層向上させるといった観点から、SBRラテックスにおけるカルボキシル基の含有割合が、ゴム固形分の5～15モル%となるように調整されているのが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のゴム手袋について詳細に説明する。

(スチレン-ブタジエンゴムラテックス) 本発明に用いられるスチレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックスは、分子鎖中にカルボキシル基が導入されたカルボキシル変性スチレン-ブタジエンゴムを含有するものであって、当該カルボキシル変性SBRに由来するカルボキシル基($-COOH$)の含有割合を、ラテックスのゴム固形分全体に対して3～20モル%、好ましくは5～15モル%となるように調整したものである。

【0014】従って、本発明には、カルボキシル化されたSBRのラテックスであって、カルボキシル基の含有割合がゴム固形分の3～20モル%であるものを単独で使用するができる。また、カルボキシル基の含有割合(以下、「カルボキシル基含量」という。)は、最終的にゴム固形分の3～20モル%となるように調整されていればよいことから、カルボキシル変性SBRのラテックスを単独でまたは2種以上混合して使用したり、さらにカルボキシル化されていないSBRラテックスを混合して使用することもできる。

【0015】本発明において、単独で使用可能なSBRラテックスの具体例としては、例えば日本ゼオン(株)製の商品名「LX472」(カルボキシル基含量5モル%)、等が挙げられる。また、カルボキシル基含量が3～20モル%の範囲を外れるため、他のSBRラテック

スとの混合によって、全体としてのカルボキシル基含量を調整する必要があるものの、例えば日本ゼオン(株)製の商品名「LX426」(カルボキシル基含量2モル%)、同社製の商品名「LX2570X5」(カルボキシル基含量2モル%)等のカルボキシル変性SBRラテックスや、日本ゼオン(株)製の商品名「LX4850」等のようにカルボキシル化されていないSBR等の、従来公知の種々の市販品を用いることもできる。

【0016】なお、特に限定されるものではないものの、ゴム手袋の加工性(成膜性)をより一層良好なものにするという観点から、ゴム固形分のガラス転移温度 T_g が $-25 \sim +20^{\circ}C$ の範囲にあるSBRラテックスを用いるのがより好ましい。

(亜鉛酸化物) 本発明に用いられる亜鉛酸化物としては、例えば市販の亜鉛華(酸化亜鉛、 ZnO)等が挙げられる。

【0017】亜鉛酸化物の含有量は、SBRラテックスのゴム固形分100重量部に対して1～10重量部の範囲で設定される。亜鉛酸化物の含有量が前記範囲を下回ると、手袋の引張強さ等の機械的特性が低下したり、強度の低下に伴ってゴム手袋のフィット感が損なわれるなど、装着感の低下の問題が生じる。逆に、亜鉛酸化物の含有量が前記範囲を超えると、ゴム皮膜が硬くなりすぎて手袋の装着感が低下したり、手袋の製造時に型から脱落してしまう等の問題が生じる。

【0018】亜鉛酸化物の含有量は、上記範囲の中でも特に1～5重量部であるのが好ましく、1～3重量部であるのがより好ましい。

(他の配合剤) 本発明に係るゴム手袋の製造において、SBRラテックスには、上記亜鉛酸化物が配合されるほか、加硫剤、加硫促進剤等の加硫系配合剤、さらには必要に応じて老化防止剤、充填剤、分散剤、補強剤等の、従来公知の種々の配合剤等が添加される。

【0019】上記加硫剤としては、例えば硫黄、有機含硫黄化合物等が挙げられる。かかる加硫剤の配合量は、SBRラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.1～2重量部、好ましくは0.3～1重量部の範囲で調整するのが適当である。上記加硫促進剤としては、例えばN-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛(PX)、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(PZ)、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(EZ)、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(BZ)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(MZ)、テトラメチルチウラムジスルフィド(TT)等があげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。その配合量は、SBRラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5～3重量部程度であるのが好ましい。

【0020】老化防止剤としては、一般に、非汚染性のフェノール類が好適に用いられるが、アミン類を使用してもよい。老化防止剤の配合量は、SBRラテックスの

ゴム固形分100重量部に対して0.5~3重量部程度であるのが好ましい。充填剤としては、例えばカオリンクレー、ハードクレー、炭酸カルシウム等があげられる。その配合量は、SBRラテックスのゴム固形分100重量部に対して20重量部以下であるのが好ましい。

【0021】また、上記各添加剤のゴムラテックス中への分散を良好にするために分散剤を配合してもよい。かかる分散剤としては、例えば各種陰イオン系界面活性剤等があげられる。分散剤の配合量は、分散対象である成分における重量の0.3~1.0重量%程度であるのが好ましい。

(ゴム手袋の製造方法)本発明に係るゴム手袋は、上記配合剤を添加したSBRラテックスを用いて、従来公知の浸漬法の手法に準ずることによって製造される。

【0022】すなわち、上記配合ラテックスに、必要に応じて予熱した手袋の型を浸漬し、次いで型を引き上げ、型表面に形成したゴム膜を乾燥、加硫することによって本発明のゴム手袋が得られる。上記浸漬法によるゴム手袋の製造に際しては、配合ラテックス中に感熱化剤やアノード凝着剤を配合してもよい。前記感熱化剤としては、例えば硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、亜鉛アンモニウム錯塩等の無機または有機のアンモニウム塩、あるいは例えばポリビニルメチルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリエーテルポリホルマル、官能性ポリシロキサン等の、曇点が常温以上、100℃以下の水溶性高分子が挙げられる。

【0023】前記アノード凝着剤としては、例えば硝酸カルシウム、塩化カルシウム等の2価以上の金属塩、あるいはテトラメチルアンモニウム塩酸塩等の有機アルキルアミン塩等が挙げられる。上記感熱化剤やアノード凝着剤の配合量は常法に従って設定すればよく、通常、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して0.5~5重量部、特に0.5~2.0重量部の範囲で設定すればよい。

【0024】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて本発明を説明する。

〔ゴム手袋の製造〕

実施例1

カルボキシル基変性SBRラテックス〔日本ゼオン(株)製の商品名「LX472」、カルボキシル基の含有量5モル%、ガラス転移温度 $T_g = -21^\circ\text{C}$ 〕のゴム固形分100重量部に対して、硫黄(加硫剤)1重量部、亜鉛華(亜鉛酸化物)10重量部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(加硫促進剤、BZ)1重量部を配合した。

【0025】このカルボキシル基変性SBRラテックス(以下、「変性SBRラテックス」という)を70℃に加温し、あらかじめ表面に3.5%硝酸カルシウム溶液(凝固剤)付着させておいたゴム手袋の型を浸漬した。

次いで、こうして得られた変性SBRラテックスの皮膜を、100℃のオープン中で30分間加硫、乾燥させ、さらに皮膜を脱型して、変性SBRゴム製の手袋を得た。

【0026】実施例2、3および比較例1、2

亜鉛華の配合量を表1に示す値に設定した〔すなわち、3重量部(実施例2)、1重量部(実施例3)、15重量部(比較例1)、0.5重量部(比較例2)とした〕ほかは、実施例1と同様にして変性SBRゴム製の手袋を作製した。

比較例3

変性SBRラテックスとして、前出の「LX472」に代えて、日本ゼオン(株)製の商品名「LX426」(カルボキシル基の含有量2モル%、ガラス転移温度 $T_g = -39^\circ\text{C}$)を用いたほかは、実施例2と同様にして変性SBRゴム製の手袋を得た。

【0027】比較例4

変性SBRラテックスとして、前出の「LX472」に代えて、日本ゼオン(株)製の商品名「LX2570X5」(カルボキシル基の含有量2モル%、ガラス転移温度 $T_g = -20^\circ\text{C}$)を用いたほかは、実施例2と同様にして変性SBRゴム製の手袋を得た。

比較例5

SBRラテックスとして、前出の「LX472」に代えて、日本ゼオン(株)製のカルボキシル変性SBRラテックス〔商品名「LX2570X5」、カルボキシル基の含有量2モル%、ガラス転移温度 $T_g = -20^\circ\text{C}$ 〕と、カルボキシル化されていないSBRラテックス〔同社製の商品名「LX4850」、ガラス転移温度 $T_g = -50^\circ\text{C}$ 〕とを、ゴム固形分の量が1:1となるように混合して用いたほかは、実施例2と同様にして変性SBRゴム製の手袋を得た。

【0028】なお、この比較例5において、SBRラテックス全体でのカルボキシル基の含有量は1モル%であった。

比較例6

SBRラテックスとして、前出のカルボキシル変性SBRラテックス「LX472」に代えて、カルボキシル化されていないSBRラテックス〔前出の商品名「LX4850」〕を用いたほかは、実施例2と同様にして変性SBRゴム製の手袋を得た。

【0029】〔手袋の物性評価〕

(加工性)ディッピング法によるゴム手袋の製造時における、ゴム皮膜の膜厚を調整する操作等の難易について、以下の基準で総合的に評価した。

◎:加工性が極めて良好であった。

○:加工性が良好であった。

△:実用に適した加工性が得られなかった。

・:加工性が極めて低かった。

【0030】(装着感)上記実施例および比較例の手袋

を5人の被験者に実際に装着してもらい、手袋の装着感（ゴム手袋を装着している際の作業のし易さ。手にかかる負担の程度や手を締め付ける度合い。いわゆる、フィット感）と着脱感（ゴム手袋を装着または脱着する際の取扱性）についての評価を求めた。評価は以下の基準で行い、各被験者の評価の平均で表した。

【0031】・装着感

◎：極めてソフトで、指の曲げ伸ばしが自然に行え、あたかも手袋を装着していないように感じられた。

○：ソフトで、指の曲げ伸ばしが自然に行えた。

△：手袋が多少硬く感じられたものの、実用上問題はなかった。

×：極めて悪く、長時間の装着により手に疲労感が生じた。

【0032】・着脱感

◎：非常に装着し易く（履き易く）、脱ぎ易い。

○：履き易く、脱ぎ易い。

△：履きにくく、脱ぎにくい。

×：極めて履きにくく、かつ脱ぎにくい。（引張強さ）

上記実施例および比較例で得られた手袋を打ち抜いて、JIS K 6251（加硫ゴムの引張試験方法）に規定のダンベル状4号形試験片を作製した。次いで、上記JIS K 6251に記載の試験方法に従って、引張強さ T_B （MPa）を測定した。

【0033】引張強さ T_B は、18MPa以上、好ましくは20MPa以上であることが求められる。以上の結果を表1および2に示す。

【0034】

【表1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2
〔ラテックスの組成〕					
SBR ラテックス *					
LX472 (5 mol%)	100	100	100	100	100
LX426 (2 mol%)	—	—	—	—	—
LX2570X5 (2 mol%)	—	—	—	—	—
LX4850 (0 mol%)	—	—	—	—	—
硫 黄	1	1	1	1	1
亜 鉛 華	15	10	3	1	0.5
加硫促進剤 BZ	1	1	1	1	1
〔手袋の物性〕					
加工性	×	○	◎	◎	◎
装着感	×	○	○	○	○
着脱感	○	○	○	○	○
引張強さ T_B (MPa)	28.3 ○	26.2 ○	24.5 ○	21.3 ○	16.3 ×

*: カッコ内の数値は、カルボキシル基の含有割合（モル％）である。

【0035】

【表2】

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
〔ラテックスの組成〕				
SBR ラテックス *				
LX472 (5 mol%)	—	—	—	—
LX426 (2 mol%)	100	—	—	—
LX2570X5 (2 mol%)	—	100	50	—
LX4850 (0 mol%)	—	—	50	100
硫 黄	1	1	1	1
亜 鉛 華	3	3	3	3
加硫促進剤 BZ	1	1	1	1
〔手袋の物性〕				
加工性	○	×	×	○
装着感	○	○	◎	◎
着脱感	△	△	×	×
引張強さ T_B (MPa)	14.7 ×	12.4 ×	8.6 ×	3.4 ×

*: カッコ内の数値は、カルボキシル基の含有割合（モル％）である。

【0036】表1および表2より明らかなように、SBRラテックスにおけるカルボキシル基の含有割合が3～20モル%の範囲にあり、かつ亜鉛酸化物の含有量がSBRラテックスのゴム固形分100重量部に対して1～10重量部の範囲にある実施例1～3では、加工性が良好で、装着感や引張強度に優れたゴム手袋を得ることができた。これに対し、カルボキシル基の含有割合が少ない比較例3～6では、加工性、装着感および引張強さの

うちの少なくともいずれか1つが、とりわけ引張強さが不十分であった。かかる結果は、カルボキシル基の含有割合が少なくなるに従って顕著であった。

【0037】また、亜鉛酸化物の含有量が上記範囲を下回る比較例2では、十分な引張強度や装着感を得ることができなかった。逆に、亜鉛酸化物の含有量が上記範囲を超える比較例1では、十分な加工性および着脱感を得ることができなかった。